

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-314341

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

A 6 3 B 37/00

A 6 3 B 37/00

L

37/12

37/12

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 9/00

23/26

23/26

67/00

67/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-365366

(22) 出願日 平成9年(1997)12月19日

(31) 優先権主張番号 特願平8-355744

(32) 優先日 平8(1996)12月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-82160

(32) 優先日 平9(1997)3月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 592014104

ブリヂストンスポーツ株式会社

東京都品川区南大井6丁目22番7号

(72) 発明者 竹末 倫也

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン

スポーツ株式会社内

(72) 発明者 市川 八州史

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン

スポーツ株式会社内

(72) 発明者 柏木 俊一

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン

スポーツ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール用カバー材

(57) 【要約】

【解決手段】 アイオノマー樹脂もしくは非アイオノマー熱可塑性エラストマー又はこれらの混合物からなるベース樹脂に、官能性ゴム状共重合体を配合してなるゴム変性熱可塑性樹脂組成物を主成分とすることを特徴とするゴルフボール用カバー材。

【効果】 本発明によれば、反発性を損なうことなく、耐久性が向上し、糸巻きゴルフボールと同等なソフトな打球感を有するゴルフボールが得られるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アイオノマー樹脂もしくは非アイオノマー熱可塑性エラストマー又はこれらの混合物からなるベース樹脂に、官能性ゴム状共重合体を配合してなるゴム変性熱可塑性樹脂組成物を主成分とすることを特徴とするゴルフボール用カバー材。

【請求項2】 官能性ゴム状共重合体が、(a)カルボキシル基、エポキシ基、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種類の官能基を有する単量体と、(b)アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン及びアクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種類の単量体とを重合してなる重合体である請求項1記載のゴルフボール用カバー材。

【請求項3】 アイオノマー樹脂を構成するオレフィン-不飽和カルボン酸系共重合体中の酸含量が10~25重量%である請求項1又は2記載のゴルフボール用カバー材。

【請求項4】 非アイオノマー熱可塑性エラストマーがポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー及びポリアミドエラストマーから選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2記載のゴルフボール用カバー材。

【請求項5】 官能性ゴム状共重合体が平均粒子径100nm以下の粒状のものである請求項1乃至4のいずれか1項記載のゴルフボール用カバー材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、打撃時のフィーリングがソフトであり、かつ耐久性及び反発性に優れたゴルフボール用カバー材に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、ゴルフボール用カバー材として、アイオノマー樹脂が広く用いられている。このアイオノマー樹脂は、例えばエチレンのようなオレフィンと、アクリル酸、メタクリル酸或いはマレイン酸などのような不飽和カルボン酸からなるイオン性共重合体の酸性基のある部分をナトリウム、亜鉛などのような金属イオンによって中和したものであり、耐久性、反発性などの面で優れた性質を有し、ゴルフボール用カバー材のベース樹脂として好適なものである。

【0003】しかしながら、上記アイオノマー樹脂をゴルフボール用カバー材として使用した場合、打球感が硬くなり、飛行中のボールを制御するのに必要なスピンを与えるのに要する柔軟性に欠けるという欠点がある。つまり、アイオノマー樹脂は比較的硬いものであるため、インパクトの際にボールをクラブのヘッド面に十分に押し付けことができず、スピンの生じ方が少なくなると共に、より硬いアイオノマー樹脂をカバー材として用いたゴルフボールは、打撃時のフィーリングが非常に硬く

なるという問題点がある。

【0004】このため、経験を積んだ上級ゴルファーやプロゴルファーなどに好まれる優れたスピン特性や良好なフィーリングを有すると共に、改善された耐久性及反発性を有するゴルフボール用カバー材の開発が望まれていた。

【0005】これらの問題点を解決するために、多くのツーピースソリッドゴルフボールやスリーピースソリッドゴルフボールが種々検討されている。この場合、コアに関しては、従来より、ツーピースソリッドゴルフボールを軟化して、打球感をソフトにするために軟質コアを使用することが知られているが、軟質コアを使用した場合、打撃時のボール変形量が大きくなり、耐久性が低下してしまうという問題があった。

【0006】一方、カバー材に関しては、その耐久性を高めるために、アイオノマー樹脂にゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルからなるコアシェルポリマーを配合してなるゴルフボール用カバー材組成物が提案されている(特開平6-319832号公報)。

【0007】即ち、上記提案には、エチレン-不飽和カルボン酸系共重合体をベース樹脂とするイオン性エチレン共重合体に、表面にエポキシ基、カルボキシル基又は酸無水物基を有するゴム状ポリマーのコアと、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基及びこれらと反応性のある官能基を含まないガラス状ポリマーからなるシェルのコアシェルポリマーを配合してなるカバー材組成物が記載されており、この提案によれば、カバー材として耐衝撃性を高めるコアシェルポリマーを配合したアイオノマー樹脂を用いることにより、ゴルフボールの耐久性が改善されるものである。

【0008】しかしながら、上記コアシェルポリマーにはシェルとして耐久性の改善に効果的ではないガラス状ポリマーを含むため、実用的な耐久性を得るためには、多量のコアシェルポリマーを配合する必要があり、耐久性を大きく向上させるためにコアシェルポリマーの配合量を増やした場合、ゴルフボールの反発性が著しく低下してしまうという欠点を有するものであった。

【0009】また、ゴルフボールの打撃時のフィーリングを改善するために、ジエン系ゴムをアイオノマー樹脂に混合したゴルフボール用カバー材組成物が提案されている(特開平6-79017号公報)。この提案に係るゴルフボール用カバー材組成物は、アイオノマー樹脂とジエン系ゴムを重量比で95:5~60:40の割合に配合し、かつジエン系ゴム(無官能性ゴム)を架橋剤で架橋することを特徴とするものである。

【0010】しかしながら、アイオノマー樹脂に通常の無官能性ゴムを配合したカバー材組成物を用いた場合、打撃時のフィーリングは改善されるが、機械的強度、耐衝撃性、耐油性、反発性及び成形性が著しく低下し、ゴルフボール用カバー材として実用化できるレベルのもの

ではなかった。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ソフトな打球感を有し、かつ耐久性と反発性に優れたゴルフボール用カバー材を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、アイオノマー樹脂もしくは非アイオノマー熱可塑性エラストマー又はこれらの混合物からなるベース樹脂成分に、官能性ゴム状共重合体を配合してなるゴム変性熱可塑性樹脂組成物を主成分とするゴルフボール用カバー材でコアを被覆してなるゴルフボールが、打撃時のフィーリングがソフトであり、かつ耐久性及び反発性に優れたものであることを知見した。

【0013】即ち、アイオノマー樹脂もしくは非アイオノマー熱可塑性エラストマー又はこれらの混合物からなるベース樹脂成分に、従来の無官能性ゴム或いはガラス状ポリマーを含むコアシェルポリマーではなく、(a)カルボキシル基、エポキシ基、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種類の官能基を有する単量体と、(b)アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン及びアクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種類の単量体とを重合してなる官能性ゴム状共重合体を配合することにより、この官能性ゴム状共重合体中の反応基がベース樹脂の反応基と反応或いは相互作用することにより、密着性の優れたブレンド界面が得られ、反発性を損なうことなく耐久性が飛躍的に向上すると共に、官能性ゴム状共重合体の樹脂を軟らかくする効果により、打撃時のソフトなフィーリングが得られ、ガラス状ポリマーを含むコアシェルポリマーを配合した場合と異なり、少量の官能性ゴム状共重合体を配合するだけで、反発性に影響を与えることなく、耐久性を飛躍的に改善することができるため、成形面、コスト面においても優れていること、更には、ベース樹脂に無官能性ゴムを配合した場合に比べて、機械的強度、耐衝撃性、耐油性などが飛躍的に向上すると共に、良好なフィーリングと高弾性率を有し、成形(寸法)安定性にも優れたものであることといった効果を与え、上述した従来技術における課題を効果的に解決し得ることを見出し、本発明を完成したものである。

【0014】従って、本発明は、(1)アイオノマー樹脂もしくは非アイオノマー熱可塑性エラストマー又はこれらの混合物からなるベース樹脂に、官能性ゴム状共重合体を配合してなるゴム変性熱可塑性樹脂組成物を主成分とすることを特徴とするゴルフボール用カバー材、

(2)官能性ゴム状共重合体が、(a)カルボキシル基、エポキシ基、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種類の官能基を有する単量体と、(b)アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン及びアクリル酸エ

ステルから選ばれる少なくとも1種類の単量体とを重合してなるものである(1)記載のゴルフボール用カバー材、(3)アイオノマー樹脂を構成するオレフィン-不飽和カルボン酸系共重合体中の酸含量が10~25重量%である(1)又は(2)記載のゴルフボール用カバー材、(4)非アイオノマー熱可塑性エラストマーがポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー及びポリアミドエラストマーから選ばれる1種又は2種以上である(1)又は(2)記載のゴルフボール用カバー材、及び、(5)官能性ゴム状共重合体が平均粒子径100nm以下の粒状のものである(1)乃至(4)のいずれか1項記載のゴルフボール用カバー材を提供する。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のゴルフボール用カバー材の主成分であるゴム変性熱可塑性樹脂組成物は、アイオノマー樹脂もしくは非アイオノマー熱可塑性エラストマー又はこれらの混合物からなるベース樹脂(マトリックス樹脂)に、官能性ゴム状共重合体を配合してなるものである。

【0016】ここで、ベース樹脂は、アイオノマー樹脂を単独で用いても非アイオノマー熱可塑性エラストマーを単独で用いても良く、或いはアイオノマー樹脂と非アイオノマー熱可塑性エラストマーとの混合物を用いることもできる。

【0017】アイオノマー樹脂は、一般に、オレフィン-不飽和カルボン酸系共重合体を金属イオンで中和することによって得られるものであり、オレフィンとしては、炭素数2~8個を持つ炭化水素が好ましく、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等が挙げられ、特にエチレンが好ましい。不飽和カルボン酸としては、炭素数3~8個を持つ不飽和カルボン酸が好ましく、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。また、このアイオノマー樹脂を構成するオレフィン-不飽和カルボン酸系共重合体中の上記不飽和カルボン酸の含有量(酸含有量)は好ましくは10~25重量%、より好ましくは10~20重量%である。酸含有量が10重量%未満では、カバー材の剛性が低くなり、反発性も劣る場合があり、25重量%を超えるとカバー材の剛性が高くなりすぎて、打撃時のフィーリングが損なわれる場合がある。

【0018】上記共重合体中の不飽和カルボン酸のカルボキシル基は金属イオンにて中和されており、その中和度は好ましくは20~80モル%、より好ましくは25~70モル%である。中和度が20モル%未満では、カバー材の剛性が不足して反発性が低下する場合があり、80モル%を超えるとカバー物性の向上が認められない上に、カバー材組成物の流れ性、加工性が損なわれる場合がある。この場合、中和に使われる金属イオンとしては、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Zn^{++}$ 、 $Co^{++}$ 、 $Ni^{++}$ 、 $Cu^{++}$ 、 $Pb^{++}$ 及び $Mg^{++}$ などが好適であるが、特に $Li$

$+$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 及び $\text{Mg}^{++}$ が好ましい。なお、これらの金属イオンはギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素酸塩、酸化物、水酸化物及びアルコキシドなどの化合物として使用することができる。

【0019】このようなアイオノマー樹脂としては、通常ゴルフボールのカバー材として用いられる市販品を使用することができ、例えばハイミランAM7315、ハイミランAM7317、ハイミランAM7318、ハイミラン1706、ハイミラン1605、ハイミラン1601、ハイミラン1557（いずれも三井・デュボンポリケミカル社製）などが挙げられ、これらの1種を単独で或いは2種以上を混合して用いることができる。

【0020】非アイオノマー熱可塑性エラストマーとしては、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー及びポリアミドエラストマーから選ばれる1種又は2種以上が好適である。

【0021】このような非アイオノマー熱可塑性エラストマーとしては、市販品を用いることができ、ポリウレタンエラストマーとしてはグッドリッチ社製のX-4517、大日本インキ化学工業社製のバンデックス T7890等が挙げられ、ポリエステルエラストマーとしては東レ・デュボン社製のハイトレル4047等が挙げられ、ポリアミドエラストマーとしてはアトケム社のベバックス4033SAなどが挙げられ、これらの1種を単独で或いは2種以上を混合して用いることができる。

【0022】上記ベース樹脂に配合する官能性ゴム状共重合体としては、架橋ゴムに官能基を付与してなる粒子状ポリマーが好適に用いられ、この粒子状ポリマーの平均粒子径は好ましくは100nm以下、より好ましくは20~100nm、更に好ましくは40~100nmである。平均粒子径が100nmより大きい場合にはマトリックス樹脂への分散性が低下し、機械的強度が低下する場合がある。

【0023】上記官能性ゴム状共重合体は、(a)カルボキシル基、エポキシ基、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種類の官能基を有する単量体と、

(b)アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン及びアクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種類の単量体とを重合してなるものである。

【0024】ここで、(a)の官能基を有する単量体は、カルボキシル基含有単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。エポキシ基含有単量体としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、アクリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどが挙げられる。水酸基含有単量体としては、例えば1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。アミノ基含有単量体としては、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジ

エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の3級アミノ基含有単量体などが挙げられる。(b)の単量体としては、アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン及びアクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸エステルとしては、アルキル(メタ)アクリレート、アルコキシ(メタ)アクリレートなどを用いることができ、アルキル(メタ)アクリレートとしては、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル及びオクチルアクリレートなどが挙げられる。アルコキシ(メタ)アクリレートとしては、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、プロポキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタアクリレート、エトキシエチルメタアクリレート、ブトキシエチルアクリレート及びブトキシエチルメタアクリレートなどが挙げられる。

【0025】なお、官能基が入ったアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシ(メタ)アクリレート等も用いることができ、例えばシアノエチル(メタ)アクリレート、メルカプトプロピル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0026】官能性ゴム状共重合体中の上記(a)の官能基含有単量体単位の含量は好ましくは1~20重量%、より好ましくは1~15重量%である。1重量%未満ではベース樹脂との反応性が十分でなくなり、機械的強度が低下する場合がある。一方、20重量%を超えると、カバー材のゴムの性質が小さくなり、弾性、耐衝撃性が低下する場合がある。

【0027】この(a)の官能基含有単量体として、カルボキシル基含有単量体を用いた場合、官能性ゴム状共重合体の酸価は好ましくは5~200mg KOH/g、より好ましくは5~150mg KOH/gである。また、エポキシ基含有単量体を用いた場合、官能性ゴム状共重合体のエポキシ当量は好ましくは700~15000、より好ましくは900~15000である。

【0028】また、官能性ゴム状共重合体中の(b)の単量体単位の含量は好ましくは70~99重量%であり、より好ましくは80~97重量%である。70重量%未満ではカバー材の反発性が低下する場合があり、99重量%を超えると熱可塑性エラストマーとの相溶性が低下し、耐久性改善の効果が得られない場合がある。

【0029】なお、官能性ゴム状共重合体の単量体として、必要に応じて上記(a)、(b)の単量体以外の多官能性単量体を加えても構わない。このような多官能性単量体としては、例えばジビニルエーテル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。この場合、官能性ゴム状共重合体中の多官能性単量体単位の含量は好ましくは0~10重量%であり、より好ましくは0.2~5.0重量%である。

10重量%を超えるとカバー材の機械的強度が低下する場合がある。

【0030】このように多官能性単量体を加えることにより、官能性ゴム状共重合体中のゲル含量を好ましくは20重量%以上、より好ましくは40～95重量%、更に好ましくは50～95重量%とすることができる。ゲル含量が20重量%未満では成形安定性が劣化する場合がある。一方、95重量%を超えるとゴム弾性付与効果が小さくなる場合がある。

【0031】なお、ここでゲル含量とは官能性ゴム状共重合体（モノマー（a）、モノマー（b）、その他の多官能性単量体の合計）約1gをメチルエチルケトン100ml中に入れ24時間放置後、不溶分の割合を測定したものである。

【0032】本発明の官能性ゴム状共重合体は、上記単量体に、乳化剤、開始剤、分子量調節剤及びその他の重合薬剤を加え、通常の方法で乳化重合することにより得ることができ、具体的には0～50℃において酸素を除去した反応器中で乳化重合反応させることにより得ることができる。

【0033】この場合、上記単量体、乳化剤、開始剤、分子量調節剤及びその他の重合薬剤は、反応開始前に全量添加しても、反応開始後任意に分割して添加してもよく、また反応途中に温度や攪拌などの操作条件を任意に変更することは差し支えない。

【0034】また、重合方法は、連続式、回分式のいずれであってもよく、得られた官能性ゴム状共重合体の分子量は、特に制限されないが、ムーニー粘度（M<sub>L1+4</sub>、100℃）が好ましくは20～120、より好ましくは40～120である。ムーニー粘度が20未満ではカバー材のゴム弾性が乏しくなる場合があり、120を超えると加工性が劣る場合がある。

【0035】このような官能性ゴム状共重合体としては、通常、市販品を用いることができ、例えばXER91P（日本合成ゴム社製樹脂改質剤、架橋ニトリルブタジエンゴムにカルボキシル基を付与した官能性ゴム状共重合体）、XER71P（日本合成ゴム社製樹脂改質剤、架橋ニトリルブタジエンゴムにエポキシ基を付与した官能性ゴム状共重合体）等が挙げられる。

【0036】本発明のゴルフボール用カバー材の主成分であるゴム変性熱可塑性組成物は、上記ベース（マトリックス）樹脂100重量部に対し、上記官能性ゴム状共重合体を好ましくは1～100重量部、より好ましくは2～20重量部、更に好ましくは3～15重量部配合し、150～250℃で加熱混合することにより得ることができる。官能性ゴム状共重合体の配合量が1重量部未満では、カバーの耐衝撃効果が乏しくなる場合があり、100重量部を超えるとカバー材の高反発性を保持できない場合がある。なお、混合方法は、特に制限されず、官能性ゴム状共重合体とベース樹脂の混合比に応じ

てロール、インターミキサー、押し出し機などを用いることができ、予め官能性ゴム状共重合体を各種溶剤に溶解後、ベース樹脂と混合して用いることもできる。

【0037】本発明のカバー材には、上記ゴム変性熱可塑性組成物以外にも、ステアリン酸金属塩を配合することができる。このステアリン酸金属塩を配合する目的はゴルフボールの性能に影響するものではなく、材料の成形性を向上させることにあり、例えばステアリン酸マグネシウムを用いる場合、その配合量はカバー材組成物全体の0.2～3.0重量%、好ましくは0.5～1.5重量%である。更に、必要に応じて、染料、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウムなどの顔料、UV吸収剤、酸化防止剤等の材料、金属石鹸等の分散助剤などを常用量添加することもできる。

【0038】本発明のゴルフボール用カバー材は、以上の構成からなるものであり、ベース樹脂にガラス状ポリマーを含むコアシェルポリマーを配合した場合に比べて、少量の官能性ゴム状共重合体を配合することによって、反発性に影響を与えることなく、耐久性を飛躍的に改善することができ、成形面、コスト面においても優れたものであり、更にベース樹脂に通常の無官能性ゴムを用いた場合に比べて、機械的強度、耐衝撃性、耐油性などが飛躍的に向上すると共に、良好なフィーリングと高弾性率を有し、成形（寸法）安定性にも優れたものである。

【0039】本発明のゴルフボール用カバー材をコアに被覆する方法は、特に制限されず、熔融したカバー材を射出成形してコアを包みこむか、予め半球状に成形した2個のハーフシェルでコアを包み加熱加圧成形してもよい。なお、カバーの厚み、硬度などは本発明の目的を達成し得る範囲で適宜調整することができ、カバー厚みは1.4～2.5mm、特に1.5～2.3mm、カバー硬度は、ショアーD硬度で40～75、特に45～70である。

【0040】また、上記カバーが被覆するコアは、ソリッドコアであっても糸巻きコアであっても良く、糸巻きコアのセンターはソリッドでもリキッドでも構わない。また、ソリッドコアの場合は単層コアでも、2層以上からなる多層構造のコアでも良く、ソリッドコアの硬度は、軟らかい打球感を得る点から100kg荷重負荷時の変形量が2.8～5.0mm、特に3.0～4.5mmであることが好ましい。

【0041】なお、ゴルフボール全体の硬度は、軟らかい打球感を得る点から100kg荷重負荷時の変形量が2.6～4.5mm、特に2.6～4.0mmであり、ボールの直径及び重量等のボール性状はゴルフ規則に従って適宜設定することができる。

【0042】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるもの

ではない。

【0043】〔実施例1～6、比較例1～6〕公知の材料を用いて、通常の方法により直径38.6mm、硬度(100kg荷重負荷時の変形量)3.7mmを有するソリッドコアを作製した。

【0044】表1、2に示した各カバー配合処方により、2軸押し出し機を用いて180℃で熔融混練を行い、実施例1～6、比較例1～6のゴルフボール用カバー材を得た。なお、実施例には官能性ゴム状共重合体として日本合成ゴム社製XER-91Pを配合し、比較例4～6にはコアシェルポリマーとして武田薬品工業社製のスタフィロイドIM203を配合した。

【0045】得られたカバー材を射出成形により上記コア表面に被覆し、実施例1～6、比較例1～6のゴルフボールを製造した。

【0046】〔実施例7、8、比較例7〕表3に示したカバー材を用いた以外は実施例1～6と同様にして、実施例7、8、比較例7のゴルフボールを製造した。

【0047】〔実施例9～11、比較例8、9〕表4に示したカバー材を用いた以外は実施例1～6と同様にして、実施例9～11、比較例8、9のゴルフボールを製造した。

【0048】次に、得られた各ゴルフボールについて、下記方法により硬度、反発性、耐久性及び打球感の諸特性を測定した。結果を表1～4に併記する。

#### ボール硬度

ボールに100kgの荷重を負荷した時の変形量(mm)。

#### 反発性指数

ゴルフボール公認機関(USGA)と同タイプの初速度計を用いて測定したゴルフボールの初速度を比較例1、比較例7、比較例8を100.0としたときの相対値で表した。

#### 耐久性指数

フライホイール打撃マシンを用い、ヘッドスピード38m/secで繰り返し打撃を行い、ボールが破壊するまでの打撃回数を比較例1、比較例7、比較例8を100としたときの相対値で表した。

#### 打球感

クラブは、ドライバー(#1ウッド) PRO230チタン ロフト角11° シャフトHM50J(HK)(ブリヂストンスポーツ(株)製)を用い、ヘッドスピード45m/secのプレーヤー5名により実打してもらい、下記基準で判定した。

○：軟らかい

△：普通

×：硬い

【0049】

【表1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
カバー組成 (重量部)	ハイミラン1605* <sup>1</sup>	50	50				
	ハイミラン1706* <sup>2</sup>	50	50				
	ハイミランAM7317* <sup>3</sup>			50	50		
	ハイミランAM7318* <sup>4</sup>			50	50	50	50
	ハイミランAM7315* <sup>5</sup>					50	50
	XER91P* <sup>6</sup>	5	10	5	10	5	10
	TiO <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1
カバー	厚み (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硬度 (ショアーD)	64	63	66	65	66	65
ソリッドコア	直径 (mm)	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6
	重量 (g)	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1
	硬度 (mm)	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
製品ボール	直径 (mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
	重量 (g)	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2
	硬度 (mm)	2.8	2.8	2.7	2.8	2.7	2.7
反発性指数		99.8	99.8	100.3	100.0	100.2	100.0
耐久性指数		122	128	107	103	101	113
打球感		○	○	○	○	○	○

【0050】

【表2】

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
カ バ ー 組 成 ( 重 量 部 )	ハイミラン1605*1	50			50		
	ハイミラン1706*2	50			50		
	ハイミランAM7317*3		50			50	
	ハイミランAM7318*4		50	50		50	50
	ハイミランAM7315*5			50			50
	IM203*7				10	10	10
	TiO <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1
カ バ ー	厚み (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硬度 (ショアーD)	65	66	67	63	65	65
ソ リ ン ド コ ア	直径 (mm)	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6
	重量 (g)	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1
	硬度 (mm)	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
製 品 ポ ー ル	直径 (mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
	重量 (g)	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2
	硬度 (mm)	2.8	2.7	2.6	2.9	2.7	2.7
反発性指数		100.0	100.4	100.5	99.6	100.1	100.0
耐久性指数		100	82	87	111	95	98
打球感		○	○	△	○	○	○

\*1 ハイミラン1605：三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸コポリマーのナトリウムイオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度64、酸含有量15重量%

\*2 ハイミラン1706：三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸コポリマーの亜鉛イオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度63、酸含有量15重量%

\*3 ハイミランAM7317：三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸コポリマーの亜鉛イオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度64、酸含有量18重量%

\*4 ハイミランAM7318：三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸コポリマーのナトリウムイオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度65、酸含有量18重量%

\*5 ハイミランAM7315：三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸コポリマーの亜鉛イオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度66、酸含有量20重量%

\*6 XER91P：日本合成ゴム社製樹脂改質剤、架橋ニトリルブタジエンゴムにカルボキシル基を付与した官能性ゴム状共重合体、結合アクリロニトリル量20重量%、結合カルボキシル量10mg KOH/g、平均粒子径70nm

\*7 スタフィロイドIM203：武田薬品工業社製樹脂改質剤、エポキシ基を付与したブチルアクリレート共重合体（架橋アクリルゴム）からなるコア層を、ポリメチルメタクリレートからなるシェル層で被覆したコアシェル型共重合体、コア/シェル比（重量%）=85：15、粒子径550nm

【0051】

【表3】



		実施例		比較例
		7	8	7
カバ ー組 成 (重 量部)	ハイミラン1605 *1	50	50	50
	ハイミラン1706 *2	50	50	50
	XER71P *8	2.5	5	
	TiO <sub>2</sub>	1	1	1
	ステアリン酸マグネシウム	1	1	1
カバ ー	厚み (mm)	2.0	2.0	2.0
	硬度 (ショアー D)	64	63	64
ソリ ッド コ ア	直径 (mm)	38.5	38.5	38.5
	重量 (g)	34.9	34.9	34.9
	硬度 (mm)	3.4	3.4	3.4
製 品 ボ ー ル	直径 (mm)	42.76	42.77	42.7
	重量 (g)	45.27	45.31	45.03
	硬度 (mm)	2.622	2.664	2.66
反発性指数		99.9	99.7	100.0
耐久性指数		119	136	100
打球感		○	○	○

\*1, \*2は上記と同じである。

\*8 XER71P: 日本合成ゴム社製樹脂改質剤、架橋ニトリルブタジエンゴムにエポキシ基を付与した官能性ゴム状共重合体、結合アクリロニトリル量20重量%、エポキシ当量10000、平均粒子径70nm  
【0052】

【表4】

		実施例			比較例	
		9	10	11	8	9
カバー組成 (重量部)	ハイミラン1601 * 9	50			50	
	ハイミラン1557 * 10		50		50	
	ハイミラン1855 * 11					50
	ハイミラン1605 * 1		50	50		50
	ハイミラン1706 * 2	50		50		
	XER91P * 6	5	10	20		
	TiO <sub>2</sub>	4	4	4	4	4
	ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	1	1
カバー	厚み (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硬度 (ショアーD)	59	59	60	57	58
ソリッドコア	直径 (mm)	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6
	重量 (g)	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1
	硬度 (mm)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
製品ボール	直径 (mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
	重量 (g)	45.3	45.3	45.4	45.2	45.3
	硬度 (mm)	2.5	2.6	2.5	2.6	2.7
反発性指数		100.0	99.9	100.0	100.0	99.7
耐久性指数		118	163	166	100	111
打球感		○	○	○	○	○

\* 1, \* 2, \* 6は上記と同じである。

\* 9 ハイミラン1601: 三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸コポリマーのナトリウムイオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度56、酸含有量10重量%

\* 10 ハイミラン1557: 三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸コポリマーの亜鉛イオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度57、酸含有量12重量%

\* 11 ハイミラン1855: 三井・デュポンポリケミカル社製エチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステルターポリマーの亜鉛イオン中和タイプアイオノマー樹脂、ショアーD硬度54、酸含有量10重量%

【0053】表1~4の結果から、比較例1は一般にカバー材として用いられている酸含有量が15重量%のアイオノマー樹脂をカバー材として使用したものであり、比較例2, 3はゴルフボールの反発性を高めるために酸含有量18重量%と20重量%のアイオノマー樹脂をカバー材として使用したものである。しかしながら、高酸

含有アイオノマー樹脂を使用することにより反発性は向上するが、耐久性が著しく低下し、打球感が劣るため実用的なものではない。

【0054】また、比較例4~6、実施例1~6では、耐久性を改善するために、上記比較例1~3のベース(マトリックス)樹脂に対して、官能性ゴム状共重合体又はコアシェルポリマーを5又は10重量部添加した組成物をカバー材として用いたものであり、官能性ゴム状共重合体又はコアシェルポリマーの配合量が10重量部の場合、ボールの反発性、硬度及び打球感はほぼ一致したが、耐久性は官能性ゴム状共重合体を用いた場合の方が、コアシェルポリマーを用いた場合よりも約10%向上した(比較例4と実施例2、比較例5と実施例4、比較例6と実施例6参照)。更に、官能性ゴム状共重合体の配合量が5重量部の場合には、コアシェルポリマーを10重量部配合した場合よりも優れた耐久性が得られることから、官能性ゴム状共重合体を少量添加することにより反発性を維持しつつ耐久性が向上し、ソフトな打球感を有することが確認できた(実施例1、3、5参

照)。また、エポキシ官能性ゴム状共重合体(XER71P)を少量添加することによっても同様の効果が認められた(表3参照)。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、アイオノマー樹脂もしくは非アイオノマー熱可塑性エラストマー又はこれらの

混合物からなるベース樹脂に、官能性ゴム状共重合体を配合してなるゴム変性熱可塑性樹脂組成物を主成分とするカバー材を用いることにより、反発性を損なうことなく、耐久性が向上し、糸巻きゴルフボールと同等なソフトな打球感を有するゴルフボールが得られるものである。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 75/00  
77/00

識別記号

FI

C08L 75/00  
77/00